



TITLE:

液相反應の熱解析的研究

AUTHOR(S):

水渡, 英二

CITATION:

水渡, 英二. 液相反應の熱解析的研究. 京都大学化研講演集 1949, 17: 31-41

ISSUE DATE:

1949-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73903>

RIGHT:

液相反應の熱解析的研究

水 渡 英 二

前所長堀場先生の物理化学に於ける多方面の數ある御研究業績の内の一つに、反應速度熱解析法がございます。この方法は先生の御創案になり、以後堀場研究室に於きまして發展しました他に類を見ない獨特の反應速度の測定法でありまして、先生の輝ける恩賜賞のテーマでありました。本法は氣相反應と液相反應と兩方に用い得られるもので、氣相に於ける方法では最近志田氏が原子反應—原子再結合反應を取扱い美事な結果を得られています。私は十年來液相系の熱解析を取扱い、特に液相に於ける觸媒反應の機構に關し實驗しました。本日はこの機會に液相系の熱解析法の裝置方法を少しく詳細に述べ、併せて最近の結果—觸媒被毒現象を簡単に述べて皆様の御批評を得ば幸と存じます。(昭和22年2月21日化研常會に於て)

緒 言

一般に有機反應、分析化学に於ける反應等實用上に於ては氣相反應よりも液相反應が重要であるにかかわらず、理論的には液體の構造不明のため氣相より遅れている。即ち、反應動力學 (Chemical kinetics) は古く統計力学を應用した氣體分子運動論を基礎として氣相反應に於て發展した。しかし、1935年 Eyring, Polanyi 等の絶對反應速度論の考えが提出された後には重點が液相反應に移りつつあり、溶媒効果、壓力効果等の問題が解決されんとしている。かかる意味に於ても、本法の如く液相反應速度の正確な測定法は甚だ重要であると思われる。

(A) 液相系反應速度熱解析法

1) 装 置

熱量計 (硝子製恒温カロリメーター) は、主として次のもので構成されている。(第1圖参照)

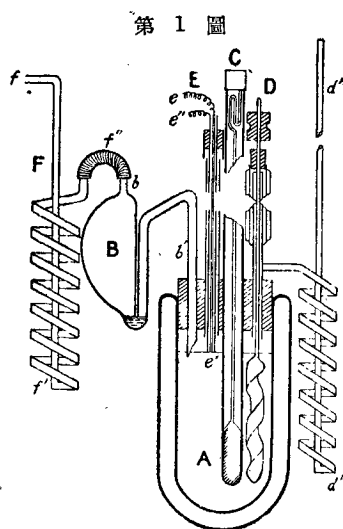
Dewar 瓶(A)：容量 100~200cc, 真空度は高い程よく、銀メッキはせぬ方がよい。(後述Kの値の項参照)

攪拌器(D)：水當量をなるべく小にする形とし、廻轉速度を一定にする方がよい。(100~300 r/分)

温度測定(C)：普通には Beckmann 寒敏計を用う。自動記録にする時には熱電對を使用。(感度 1/1000 °C)

電氣的加熱器(E)：反應器の水當量の測定及び反應液の豫熱に使用する。白金又はニッケルにて太さ 0.2~0.3mm, 約 20cm (抵抗 0.5 Ω 位) を適當とする。Wheatstone 橋法により抵抗値を一定温度にて正確に測定してをく。

反應液の混合：液體と液體との反應の場合にはサイフォン式 (第1圖(B)), 一方をガラス球に入れ破壊する法、底開き法等がある。液體と固體の反應の場合には上方より落せばよく、液體と



氣體との反応の場合には、氣體を恒温槽中の長い豫熱管を通じた後液體中に導く。

尚、恒温槽は1/100°C以内の恒温を保つ必要がある。常溫の場合には水槽、高温には蒸氣恒温槽¹⁶⁾を用いた。

2) 方 法

先づ反應系、即ち裝置並びに反應物質を正確に ($\frac{2}{1000}$ °C以内) に一定の反應溫度、即ち恒温槽の溫度になる如く熱平衡状態にをく。しかる後に二つの反應物質を混合し、又光化學の場合は光を照射し、反應開始と同時に溫度變化 ΔT を時間 t と共に記録する。

3) 熱解析基本式

今、反應による反應系の溫度變化を $\frac{dT}{dt}$ 、反應器(カロリメーター)に特有な冷却速度を $\frac{dT'}{dt}$ とすれば、その差が反應により發生する熱量 ($Q \frac{dx}{dt}$) を反應系の熱容量 (W) で除したものに等しい筈である。即ち

$$\frac{dT}{dt} - \frac{dT'}{dt} = \frac{Q \frac{dx}{dt}}{W} \dots\dots\dots (1)$$

而してその冷却速度は Newton 法則に従う。即ち反應系と外界との溫度差 (ΔT) に比例する。

尚、これ以外の原因、例えば攪拌熱等に對する補正項 (τ) が入る。従つて

$$-\frac{dT'}{dt} = K(\Delta T - \tau) = K \cdot \Delta T - \theta \dots\dots\dots (2)$$

$$K = \frac{\theta}{\tau}$$

冷却恒數 K 及び τ 、熱容量 W を豫め測定しておけば、測定結果の $t \sim \Delta T$ 關係より (1) 及び (2) 式により反應速度 ($\frac{dx}{dt}$) が求められ、又同時に反應熱 (Q) が得られる。

4) 冷却恒數 K 、補正項 τ 及び水當量 W

反應の際と同一の條件にて、即ち同一量の反應液 (又は水) を入れて電氣的加熱により溫度差 ΔT を約 1°C にしたる後、自然に冷却せしめ、その冷却曲線を取る。その一例は第 2 圖の如くである。

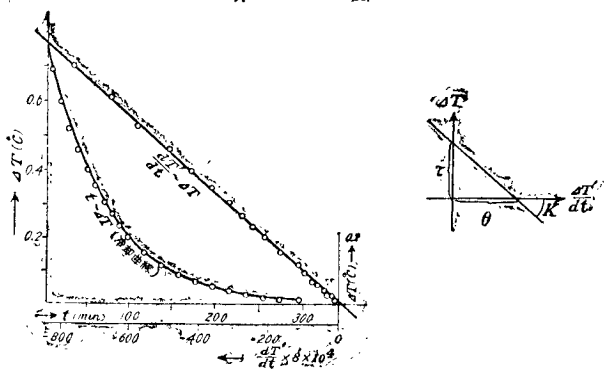
この $t \sim \Delta T$ 曲線の傾斜より $\frac{dT'}{dt}$ を求め、 $\frac{dT'}{dt} \sim \Delta T$ 曲線を求めるに正しく直線を示し (Newton 法則に従うことを示す) その傾斜

より冷却恒數 K を、軸との交點より補正項 τ 及び θ を得る。

又、反應と同一條件の下で、反應による代りに電氣的加熱により溫度を上昇せしめ、その上昇曲線より W を求む。今、反應による發熱量 ($Q \frac{dx}{dt}$) の代りに單位時間の電氣的發熱量を q' とすれば、

$$\frac{dT}{dt} + K(\Delta T - \tau) = \frac{q'}{W}$$

第 2 圖



$$q' = \frac{i^2 \cdot r \cdot 60}{4.184} \text{ cal}$$

$$\therefore W = \frac{\frac{i^2 \cdot r \cdot 60}{4.184}}{\frac{dT}{dt} + K(\Delta T - \tau)} \dots\dots\dots (3)$$

茲に γ は加熱線の抵抗, i は通じた電流の強さにて, 何れも正確に測定されてある。従つて上昇曲線より分母を計算すれば W が得られる。尙, 反應熱 Q の既知の反應を行わしめて W を求めることも出来る。

温度による K, W, τ の値の變化の一例は第1表の如くである。

第 1 表			
T(°C)	τ	K	W
30	+0.020	0.0138	119.4
40	+0.010	0.0156	120.1
50	+0.002	0.0172	119.7
60	-0.005	0.0182	119.4

即ち W は温度により變化しないが, K は温度の上昇する程増加し, τ は温度上昇する程減少する。 τ は外界(室温)との温度差及び攪拌速度に關係するものである。尙, Dewar 瓶の眞空度と K との關係の一例は第2表の如くにて 10^{-3} 以下の高眞空にせねばならぬことが解る。

第 2 表	
壓 力	K
1 氣 壓	0.0169
$\frac{1}{2}$ "	169
$\frac{1}{4}$ "	169
10 mmHg	169
1~2 "	169
1×10^{-1} "	165
5×10^{-3} "	136
1×10^{-4} "	107

5) 反應速度恒數 k 及び反應熱 Q

特別の場合を除き補正項 τ 又は θ の値は小さいから省略してよい。、即ち

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1')$$

この基本式を用い測定結果 $t \sim \Delta T$ 關係より反應速度 $\frac{dx}{dt}$, 更に反應速度恒數 k 及び反應熱 Q を求める方法は次の如くである。

(a) 一 次 反 應

初濃度 a , 反應量 x とすれば, 一次反應の速度式は

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) = k_1 a e^{-k_1 t} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad \dots\dots\dots (4')$$

なれば、(1') 式に代入し對數を取れば

$$\log \left\{ \frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T \right\} = \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} = \log \frac{Q k_1 a}{W} - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \dots\dots\dots (5)$$

従つて $t \sim \Delta T$ 曲線より $\frac{dT}{dt}$ を求め、 $K \cdot \Delta T$ を加へ $\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ を得て $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ の關係を圖示すれば、一次反應では直線となり、その傾斜より一次反應速度恒數 k_1 が得られる。且つ初濃度 a が解つておれば $t=0$ の交點より反應熱 Q が出る。

又、反應熱 Q は次の如くしても得られる。(1') 式を $t=0$ より $t=t$ (反應終了後のある時間) まで積分すると、

$$\int_0^t dT + K \int_0^t \Delta T \cdot dt = \frac{Q}{W} \int_0^t dx$$

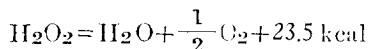
にて、今 $t \sim \Delta T$ 曲線の t' 迄の圖上積分値を A とすれば次式となり、 Q が求められる。

$$Q = \frac{W}{a} \left\{ K \cdot A + (\Delta T)_{t=t'} \right\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

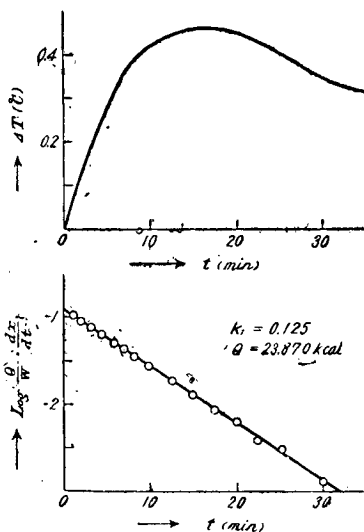
又、 Q が既知なれば次式により初濃度、即ち反應量 a が出せる。

$$a = \frac{W}{Q} \left\{ K \cdot A + (\Delta T)_{t=t'} \right\} \quad \dots\dots\dots (6')$$

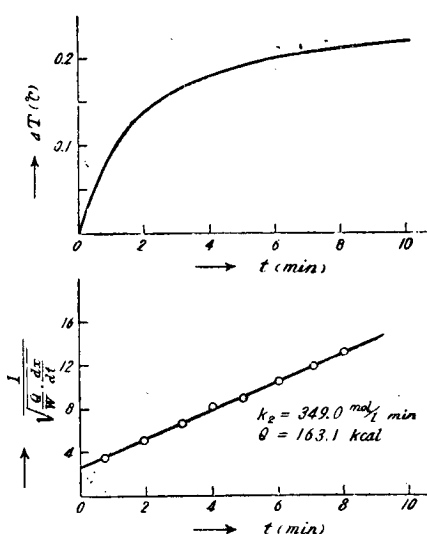
【實例】 白金ゼルによる過酸化水素の分解



第 3 圖



第 4 圖



第3圖の如く反應は一次反應である。Qの値として22個の實驗の平均値として 23.9 ± 0.5 kcalを得た。

(b) 二 次 反 應

(i) 兩反應物質の濃度の等しい場合

二次反應速度式

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 = k_2 \left(\frac{a}{k_2 at + 1} \right)^2 \dots\dots\dots (7)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \dots\dots\dots (7')$$

を(1')式に代入すれば

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{dT}{dt} + K\Delta T}} = \sqrt{\frac{Wk_2}{Q}} \cdot t + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{W}{Qk_2}} \dots\dots\dots (8)$$

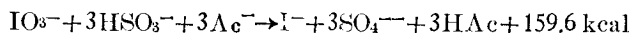
となる。従つて $t \sim \Delta T$ 曲線より $\frac{dT}{dt} + k\Delta T$ 即ち $\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ を計出し、 $t \sim \frac{1}{\sqrt{\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}}}$

との關係を書けば直線となり、その傾斜が $\sqrt{\frac{Wk_2}{Q}}$ を與え、 $t=0$ の交點が $\frac{1}{a} \sqrt{\frac{W}{Qk_2}}$ を與える。今 $\sqrt{\frac{Wk_2}{Q}} = S$ $\frac{1}{a} \sqrt{\frac{W}{Qk_2}} = I$ とすれば、次式により二次反應速度係數 k_2 及び反應熱 Q が得られる。

$$k_2 = \frac{S}{I \times a} = \frac{S^2 \times Q}{W} = \frac{W}{I^2 \times Q \times a^2} \dots\dots\dots (9)$$

$$Q = \frac{W}{S \times I \times a} \dots\dots\dots (10)$$

【實例】 沃素酸カリによる酸性亞硫酸ソーダの酸化反應



第4圖の如くにて $Q = 163.1 \text{ kcal}$ を得た。

(ii) 兩反應物質の濃度の異なる場合

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T = \frac{Q}{W} \cdot k_2 \cdot b(a-b)^2 \frac{e^{k_2 t(a-b)}}{\{a e^{k_2 t(a-b)} - b\}^2}$$

適當な直線關係が得られない。

(c) 零 次 反 應

$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T = \frac{Q}{W} \cdot k_0 = \text{const} \dots\dots\dots (11)$$

従つて一次反應の場合の如く $t \sim \Delta T$ 曲線の圖上積分値を A とすれば、反應熱として

$$Q = \frac{W}{k_0} \left\{ K \cdot A + (\Delta T)_{t=t'} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

となる。

以上、液相系熱解析法の大要である。本法は光化学分解反応^{3,6)}、酸素反応⁵⁾、觸媒反應⁷⁻¹³⁾、酸化反應^{6,15)}、膨潤及溶解反應^{4,17,18)}等種々に利用された。次に本法を應用して觸媒の被毒現象を取扱つた最近の研究結果に就いて述べる。

(B) 觸媒の被毒現象の熱解析的研究結果

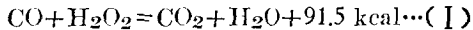
白金ゾルによる過酸化水素の接觸分解に對し CO, HCN, HgCl₂, H₂S 其の他種々の物質が微量にて強き毒作用をすることは古くより知られており、觸媒の被毒の好例としてよく引用される處である。一般に被毒現象には一時的被毒と永久的被毒との二つの型がある。兩者の場合を分けて實驗を行つた。

(a) 一時的被毒——CO の毒作用^{11,12)}

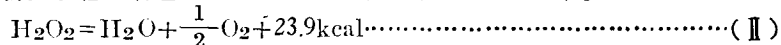
Pt ゾル又は H₂O₂ 溶液に CO 瓦斯を飽和せしめ、CO 被毒の場合の分解の發熱曲線の例は第5圖 Exp. No. 18, 19 の如くである。(Exp. No. 17, 20 は被毒されない場合)即ち普通の分解反應が強く抑制されるが、ある時間後に抑制がとれて普通の分解反應に入る。この反應を解析して $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 関係を見るに前期の抑制部分は零次反應にて、後期部分は被毒されない反應と同様に一次反應である。

尙、かかる抑制反應の繼續時間 ω は H₂O₂ 初濃度に逆比例し、Pt ゾル濃度の大きなる程短く、又 CO 濃度に略々比例する。

又、觸媒の色の變化(詳細は略)其の他の理由より前期反應は



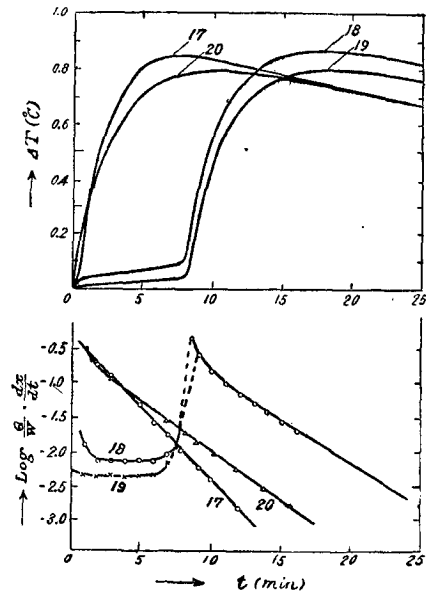
と考えられ、後期の反應は普通の H₂O₂ 分解反應と考えられる。即ち



今、反應熱 Q が既知なれば前述の熱解析法により夫々の反應の反應量 a_1 及び a_2 を求められる。その結果は第3表の如くである。

a_1 の値は CO の水に對する溶解度 (0.00098 mol/l) より計算した反應液 100cc 中に存在する CO 量 0.000098 mol とよく一致する。一方 $a_1 + a_2$ は反應 (I) 及び (II) による H₂O₂ の量にて、表の如く用いた H₂O₂ 初濃度(第2行)とよく一致している。従つて反應量からも (I)、(II) 兩式の正しいことが解る。

第 5 圖



第3表 (白金ゾルの濃度 $1.5 \times 10^{-5} \text{g.-atom/l}$)

Exp. No.	H ₂ O ₂ の初濃度(mol/l)	$\omega(\text{min})$	a_1 (mol)	$a_1 + a_2$ (mol)
18	0.0450	8	0.000098	0.00462
42	0.0225	27	0.000102	0.00225
43	0.0112	60	0.000130	0.00112

更にコロイド觸媒の特長として、その濃度より觸媒表面積が算出し得る。従つて觸媒表面を CO が完全に一分子層で覆うとして、その CO の吸着量が算出し得る。白金コロイドの半径を $2m\mu$, CO の分子半径を 1.9\AA とすれば、[實驗に使用した最高濃度に於ても CO の量は $2 \times 10^{-6} \text{mol}$ である。故に CO の觸媒表面への吸着量は飽和液中(液相中)に溶存する CO の量($1 \times 10^{-4} \text{mol}$) に比べ無視し得る程小である。

接觸觸媒反應に於ては反應物質の觸媒表面への吸着が重要な問題である。一般に單分子層の吸着の理論式としてよく用いられる Langmuir 恒溫吸着式によれば、反應物質の觸媒表面への吸着量 x は次式により表わされる。

$$x = \sigma \frac{\mu p}{1 + \mu p}$$

茲に σ は吸着分子の分子層と觸媒吸着點の數に關する恒數にて p (反應物質の壓力) が大なれば $x = \sigma$, 即ち飽和吸着量を示すものである。 μ は所謂吸着係數と呼ばれるものにて、觸媒表面への飛來分子の吸着割合及び吸着分子の離脱速度に關係する。即ち σ, μ 共に吸着物質に特有な恒數である。稀薄溶液の場合に壓力 p の代りに吸着物の濃度 C とすればよく、又二種の吸着物質が共存する場合は、

$$x = \sigma \frac{\mu C}{1 + \mu C + \mu' C'}, \quad x' = \sigma' \frac{\mu' C'}{1 + \mu C + \mu' C'}$$

となる。

扱て、本實驗に於て反應機構を前記の反應(I)及び(II)であると假定すれば、考慮すべき分子は反應物質 CO, H₂O₂ と反應生成物 O₂, CO₂ とである。今 CO, H₂O₂ 及 O₂ の吸着係數を夫々 α, β 及 γ とする。

先づ反應(I)を考える。CO 毒作用の強烈なる事、其他種々の實驗事實より考え、 $\alpha \gg \beta$ にて、觸媒表面は殆んど CO で覆われていると考えねばならぬ。従つて反應機構として吸着 CO 分子(その濃度 $[\overline{\text{CO}}]$)と液相より來る H₂O₂ 分子(その濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$)との二分子反應であるとすればよい。依つて反應速度として

$$\frac{dx}{dt} = \text{Const} \times [\overline{\text{CO}}] \times [\text{H}_2\text{O}_2] = \text{Const} \times \sigma_{\text{co}} \cdot \frac{\alpha [\text{CO}]}{1 + \alpha [\text{CO}]} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

となる。茲に $[\overline{\text{CO}}]$ は飽和吸着量とすればよく、且つその量は前に計算した如く液中に溶存する CO の量に比べ甚だ小である。即ち

$$[\overline{\text{CO}}] = \sigma_{\text{co}} \ll [\text{CO}]$$

$$10^{-6} \text{mol} \quad 10^{-4} \text{mol}$$

又、前掲の a_1 と $a_1 + a_2$ とを比べると、

$$[\text{CO}] \ll [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$10^{-4} \text{mol } 5 \times 10^{-3} \text{mol}$$

なれば、CO を全部酸化し盡しても $[\text{H}_2\text{O}_2]$ はその初濃度 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ より餘り減少しない。従つて

$$\frac{dx}{dt} = \text{Const} \times \sigma_{\text{co}} \times C_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_0$$

となる。即ち零時反應なる事を示す。これより反應(1)の繼續時間の關して得られた實驗事實もよく説明出来る。

茲に、反應生成物の内 H_2O は液相反應なれば問題でないが、 CO_2 に対しては考える必要がある。CO の接觸酸化反應の多くの動力學的研究の示す處によれば、反應生成物 CO_2 の抑制作用はないと云う結果が得られている。即ち CO_2 の吸着は CO に比べ甚だ小と考え省略してよい。云いかえれば CO の吸着が他に比べ甚だ強いのである。

次に反應(II)を考えるに、反應速度は

$$\frac{dx}{dt} = \text{Const} \times [\text{H}_2\text{O}_2] = \text{Const} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}_2} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + \beta[\text{H}_2\text{O}_2] + \gamma[\text{O}_2]}$$

にて表わせる。 $\beta \ll \gamma$ と考えれば

$$\frac{dx}{dt} = \text{Const} \times \sigma_{\text{H}_2\text{O}_2} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + \gamma[\text{O}_2]} \rightarrow k_1[\text{H}_2\text{O}_2]$$

となる。即ちこの反應の最初に於ては生成する O_2 による抑制が起り、 O_2 が水中の飽和に達すれば O_2 気泡となり、反應系外に出るから $[\text{O}_2]$ は一定となり、 H_2O_2 に關し正しく一次に進行すると考えれば實驗結果とよく合致する。(初期抑制に就いては第5圖参照)

斯くの如く CO による一時的被毒現象は觸媒反應に於ける Langmuir-Hinshelwood の吸着速度式(分子吸着と考え)によりよく説明される。

(b) 永久被毒—— HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, KCN の毒作用

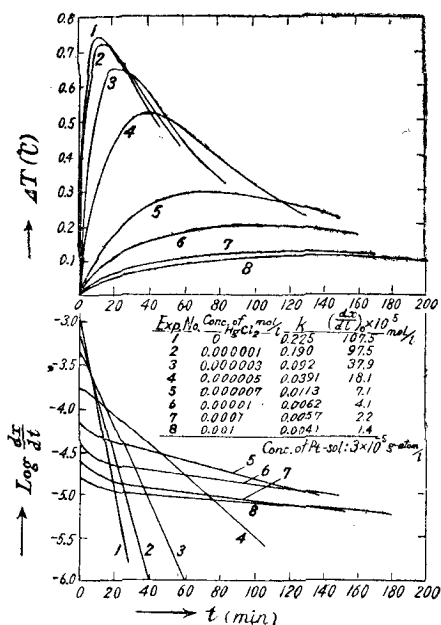
永久被毒の例として HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, KCN, 及び比較のために普通の鹽 KCl (K^+ 及び Cl^- イオンは無毒, Hg^{++} 及 CN^- イオンが毒作用をする) を Pt ズル (Series A) 又は H_2O_2 溶液 (Series B) に加えて反應を検した。

先づ反應型に就いて見るに、 HgCl_2 及び KCl を添加した場合には反應型には變化なく、略々一次式に従う。(例、 HgCl_2 -Series A 第6圖) KCN, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ を加えた場合には一次でなく第7圖(例、KCN-Series B) の如く S 型となり、反應進行中に活性度が一度低下し再び回復する。

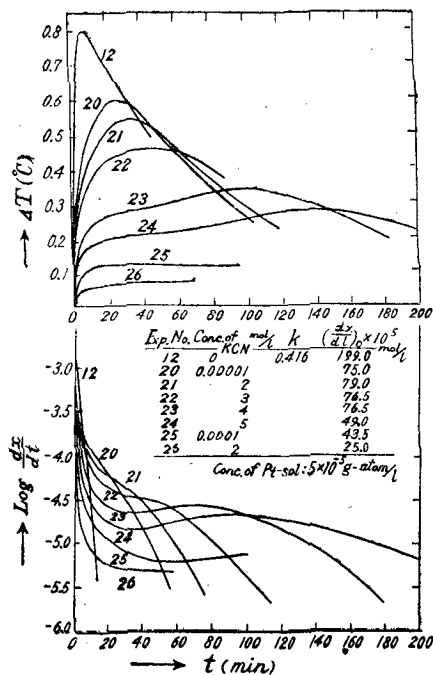
次に種々の毒濃度 C に対する比活性度(一次反應速度恒數の比 k_e/k_0) を圖示すれば第8圖の如くにて、それより活性度を $1/2$ 又は $1/10$ にする毒濃度を求めたるに第4表の如くである。即ち毒性度は $\text{Hg}(\text{CN})_2 > \text{HgCl}_2 > \text{KCN} \ll \text{KCl}$ の順である。

扱て第8圖の HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ の場合、濃度 $C=0.5$ に折點が現われる。Maxted 一派は白金黒による分解の際のかかる折點に關してその原因を二種類の活性中心の存在によるとしたが、著者は Hg^{++} の強き吸着に關するものと考え、今 Pt ズルの濃度より Hg^{++} イオン

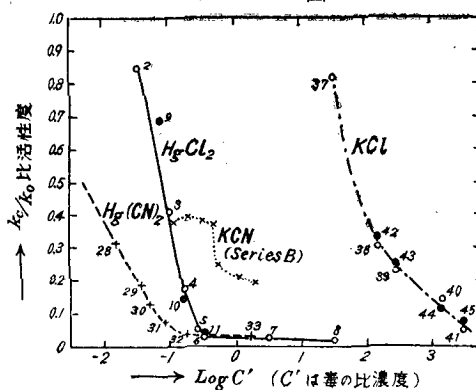
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



(又は Hg 分子) (分子半径 1.1\AA [1.5\AA]) が Pt 粒子表面を完全に一分子層で覆うとして算出すれば約 0.5 (0.3) mol となり、よく折點の濃度と一致する。即ち折點は飽和吸着點を示すと考えられる。

扱て、イオン吸着に就て考へる。反應速度の抑制はコロイド白金表面への毒物の吸着 (主としてイオン吸着) によることは明らかである。一般に吸着は

(a) 分子吸着—非電解質の nonpolar adsorption

(b) イオン吸着—電解質の polar adsorption に大別され、イオン吸着には次の四つの場合が考えられる。

第 4 表

毒	毒性度	反應型	Series A と B とに於ける初期反應速度の比較
HgCl_2	Cl_2 0.008	一次式	A=B
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	$\text{C}'/10$ 0.0008	S 型	A=B
KCN	0.03	S 型	A<B
KCl	0	一次式	A=B

- (1) Gibbs の眞の電解質吸着
- (2) ポテンシャル決定イオンの吸着
- (3) 對イオンの交換吸着
- (4) 格子イオンの交換吸着

ここに問題となるのは(1)(2)にて、(1)に於ては Freundlich の等温吸着式 $\log x = a \log C$ が (2)に於ては Nernst 式より導かれた吸着式 $x = a + b \log C$ 式が成立すると云われる。(a, b は恒数)

第8圖を見るに HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ の場合は飽和吸着量以下の毒濃度に於て活性度は毒濃度の對數に比例する。即ち $\frac{k_a}{k_o} = a - b \log C'$ となる。KCl の場合は比例関係なく、かえつて $\log \frac{k_a}{k_o}$ と $\log C'$ とが直線となる。(KCN の場合は何れとも決定出来ない) 従つて KCl の如く毒でない普通の電解質添加の場合は、 K^+ イオンも Cl^- イオンも白金表面に對し特別な吸着はされず、單に Gibbs 吸着により白金表面に添加電解質(陰陽兩イオン共に)が集積するために反應速度に影響するのである。勿論かかる場合は電解質の濃度は餘程大でないと影響が現われない。一方 Hg の毒作用を考えるに、Hg と Pt との強い結合力のために Hg^{++} イオンがイオン吸着をされ、他の原因により再び取れることはない。即ち永久被毒現象となる。ここに HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ は共に解離度は小さく、特に HgCl_2 は普通非電解質と云われるが、イオン吸着性が大きい爲に解離を増大すると考える。

尙、前述の白金表面の完全吸着後では H_2O_2 の分解は 0 なる筈であるが、ある一定の小さい値の出るのは Pt 表面に吸着され、折出状態の Hg 面上にて H_2O_2 が分解する。之即ち Hg ズルの作用が現われると考える。(勿論 HgCl_2 溶液のみでは H_2O_2 分解は全然起らないことは實驗で確かめた。)

最後に KCN の場合であるが、これは水溶液では直ちに加水分解して HCN を生ずる。CN イオンの吸着は CO の場合と同様に HCN の分子吸着を考える方がよいかも知れぬ。又 HCN は非常な弱酸にて(解離恒数: 7.0×10^{-10})、 H_2O_2 も酸なれば H_2O_2 添加により HCN の解離が影響されることが反應型の S 型となる原因と思われる。即ち Hg の如く完全な永久被毒作用ではない。

以上の如く、毒作用にも種々の原因によるものがあり、一時的被毒と永久被毒とは根本的に原因の異なることが解る。勿論 CO も Hg イオンも Pt に對して強く吸着されることは同じであるが、反應物質 H_2O_2 との反應性如何に差がある。

要するに、反應速度熱解析法は反應速度の反應初期よりの連續的の正確な測定が可能にて、同時に反應熱も測定出来る特長を持つ。その利用の一例として觸媒の被毒現象を動力學的に檢した研究結果を述べた。

終りに臨みこの機會に恩師堀場信吉先生に深く感謝の意を表わします。

文 献

- 1) 堀場、市川：反應速度の熱解析法 "The Sexaginta" (dedicated to Prof. Osaka) (1927) 73 ; 市川：

- Z. Phys. Chem., **B10** (1930) 299
- 2) 堀場, 佐藤: 簡單なる硝子製カロリメーターの性能に就て 物理化學の進歩 **6** (1932) 16
 - 3) 堀場, 馬場: 簡單なる硝子製カロリメーターによる化學反應の熱解標
(第一報) 過酸化水素水溶液の光分解 同上 **6** (1932) 47
 - 4) 外山: 人造絹糸の膨潤及溶解の熱化學的研究 同上 **6** (1932) 179
 - 5) 神前: 熱解標による酵素作用の研究
(第一報) サツカラーゼの作用 Proc. Imp. Acad. Tokyo, **11** (1935) 232 ; 物理化學の進歩 **9** (1935) 37 ; **12** (1938) 21
 - 6) 中西: 有機酸によるクロム酸の熱解標 蓚酸とクロム酸, 酒石酸とクロム酸の暗黒並に光化學反應
同上 **12** (1938) 95
 - 7) 水渡: 熱解標による酵素作用の研究
(第二報) 無機酵素の作用 Proc. Imp. Acad. Tokyo, **12** (1936) 231
水渡: 熱解標によるコロイド觸媒作用の研究
(第一報) 白金コロイドによる過酸化水素の分解 物理化學の進歩 **10** (1936) 291 ; **13** (1939) 14
 - 8) 水渡: (第二報) 白金コロイドによる過酸化水素の分解に對する溫度並にゾルの熱處理の影響 同上 **15** (1941) 1
 - 9) 水渡: (第三報) 白金コロイドによる H_2O_2 の分解に對する酸及び鹽基の影響 Proc. Imp. Acad. Tokyo, **17** (1941) 366; 物理化學の進歩 **15** (1941) 155
 - 10) 水渡: (第四報) 水素, 酸素及び窒素白金ゾルに就て 同上 **16** (1942) 1
 - 11) 水渡: (第五報) H_2O_2 分解に對する CO 毒作用より見た Pt 觸媒表面狀態 同上 **18** (1944) 96
 - 12) 水渡: (第六報) 一時的被毒反應の動力學 同上 **18** (1944) 109
 - 13) 水渡: (第七報) 永久被毒に就て 同上 **20** (1946) 35
 - 14) 堀場: 化學反應速度の熱解標 同上 **11** (1937) 439
 - 15) 松山: 二分子反應の熱解標 Proc. Imp. Acad. Tokyo, **14** (1938) 343
松山: 熱解標による亞硫酸の酸化の研究
(第一報) 沃素酸による酸性亞硫酸の酸化 物理化學の進歩 **12** (1938) 168
 - 16) 近藤, 水渡: 硝子製新高温カロリメーター 同上 **15** (1941) 145
 - 17) 中島, 齊藤: 纖維素誘導體の膨潤溶解熱に關する研究 第1~3報 工化 **38** (1935) 569-81
 - 18) 齊藤: 纖維素及び其誘導體の二三の反應の熱化學的研究 第1~3報 工化 **45** (1942) 1122-30

【補足】 最近本實驗に使用した白金ゾル(Svedberg 法にて製造)の電子顯微鏡寫眞を日立中研に依頼して撮つた。粒子徑は $8m\mu$ 以下(寫眞像として約 $8m\mu$)の均一粒度のコロイドである。(昭和23年12月)